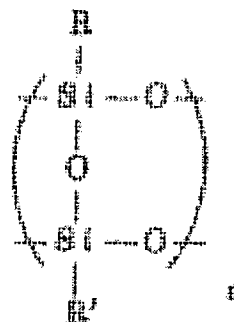


**ORGANOPOLYSILSESQUIOXANE AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP58059222 (A)**Publication date:** 1983-04-08**Inventor(s):** NOZUE IKUO; TOMOMITSU NAGAHIKO; ISAMOTO YOSHITSUGU; MATSUMURA YOSHIO**Applicant(s):** JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**Classification:****- international:** *C08G77/00; C08G77/04; C08G77/06; H01L21/312; C08G77/00; H01L21/02; (IPC1-7): C08G77/04; C08G77/06***- European:****Application number:** JP19810157885 19811003**Priority number(s):** JP19810157885 19811003**Abstract of JP 58059222 (A)**

**PURPOSE:**To obtain a solvent-soluble organopolysilsesquioxane excellent in heat resistance, by hydrolyzing a lower alkyltrihalogenosilane and an alkenyltrihalogenosilane in the form of solution and then condensing them. **CONSTITUTION:**In a solvent are dissolved a lower alkyltrihalogenosilane, an alkenyltrihalogenosilane and, if necessary an aryltrihalogenosilane. These compounds are hydrolyzed by adding water to the solution. Then, an organopolysilsesquioxane represented by the formula, wherein R and R' are organic groups, and having, as R and R', a lower alkyl, alkenyl and, if necessary, an aryl, is obtained by condensing the above-produced hydrolyzate. As the lower alkyltrihalogenosilanes used, there can be mentioned methyltrichlorosilane, propyltrichlorosilane, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

① 日本国特許庁 (JP)  
② 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開  
昭58—59222

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 77/04  
77/06

識別記号 庁内整理番号  
7019—4 J  
7019—4 J

④ 公開 昭和58年(1983)4月8日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑤ オルガノポリシルセスキオキサン及びその製造方法

① 特 願 昭56—157885

② 出 願 昭56(1981)10月3日

⑦ 発 明 者 野末幾男  
東京都中央区築地二丁目11番24  
号日本合成ゴム株式会社内

⑦ 発 明 者 友光長彦  
東京都中央区築地二丁目11番24  
号日本合成ゴム株式会社内

⑦ 発 明 者 勇元喜次  
東京都中央区築地二丁目11番24  
号日本合成ゴム株式会社内

⑦ 発 明 者 松村喜雄  
東京都中央区築地二丁目11番24  
号日本合成ゴム株式会社内

⑦ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24  
号

⑦ 代 理 人 弁理士 奥山尚男 外2名

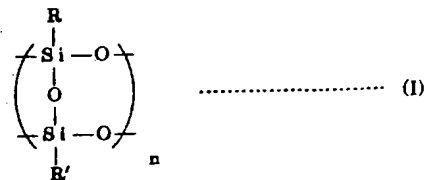
明 細 書

1. 発明の名称

オルガノポリシルセスキオキサン及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(R及びR'は同一又は異なる有機基であり、nは重合度を示す。)

で示される溶媒可溶性のオルガノポリシルセスキオキサンにおいて、側鎖であるR及びR'として低級アルキル基、アルケニル基及び必要に応じてさらにアリアル基が結合している

ことを特徴とするオルガノポリシルセスキオキサン。

(2) 低級アルキルトリハログノシラン、アルケニルトリハログノシラン及び必要に応じてさらにアリアルトリハログノシランを溶媒に溶解し、この溶液に水を添加して加水分解したのち、該加水分解物を縮合させることを特徴とするオルガノポリシルセスキオキサンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、側鎖に低級アルキル基及びアルケニル基を有し、耐熱性の優れた溶媒可溶性のポリシルセスキオキサン及びその製造方法に関するものである。

従来、フェニル基、トリル基のようなアリアル基を有するポリシルセスキオキサン、あるいはメチル基、イソブチル基、イソアミル基などのアルキル基を有する溶媒可溶性のポリシルセスキオキサンが知られていた〔J. Amer. Chem.

Soc., 82巻 6194頁(1960年); J. Polymer Sci., C-1巻 83頁(1963年); Vysokomol. Soyed, A 12巻 663頁(1970年); Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 625頁(1969年); 特開昭50-139900; 特開昭53-88099など]。

また、G. H. Wagner らは、ビニルトリクロルシランをエーテル中で加水分解して数平均分子量3800程度のビニルポリシルセスキオキサンを合成している〔Ind. Eng. Chem., 45巻 367頁(1953年)〕。最近山崎らはビニルトリアルコキシシランや(メタ)アクリロキシアルキルトリアルコキシシランをフェニルトリアルコキシシランと共に加水分解して分子量1000程度のオリゴマーを得たのち、さらにこれをアルカリ触媒下に縮合反応を行なうという2段階の反応で、分子量1万程度の側鎖にフェニル基並びにビニル基若しくは(メタ)アクリロキシアルキル基を有するポリシルセスキオキサンを得ているが〔第29回高分子学会年次大会予講集、29巻、1号、73頁(1980年)〕、ここで得られたポリシ

特微とするオルガノポリシルセスキオキサンを提供するものであり、さらに低級アルキルトリハログノシラン、アルケニルトリハログノシラン及び必要に応じてさらにアリアルトリハログノシランを溶媒に溶解し、この溶液に水を添加して加水分解したのち、該加水分解物を縮合させることを特微とするオルガノポリシルセスキオキサンの製造方法を提供するものである。

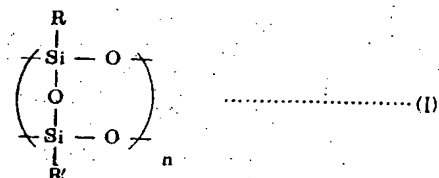
次に本発明を詳細に説明する。

本発明のオルガノポリシルセスキオキサンにおいて、側鎖に結合する低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などを、側鎖に結合するアルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基などを挙げることができる。また必要に応じて側鎖に結合させるアリアル基としてはフェニル基、トリル基などを挙げることができる。

好ましい低級アルキル基及びアリアル基並びに必要に応じて結合させるアルケニル基としては、メチル基、フェニル基及びビニル基を挙げ

特開昭58-59222(2)  
ルセスキオキサンにはアルカリ触媒が残留し、アルカリ触媒は高温ではオルガノポリシルセスキオキサンの解重合触媒として働くため、耐熱性はあまり期待できない。そこで本発明者らは耐熱性が高く、かつ反応性に富むアルケニル基を側鎖に有するオルガノポリシルセスキオキサンを得るべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、一般式(I)



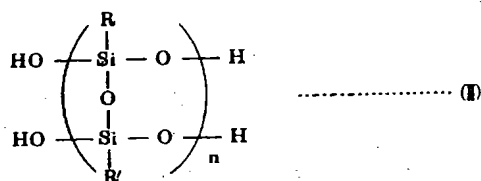
(R及びR'は同一又は異なる有機基であり、nは重合度を示す。)

で示される熱溶媒可溶性のオルガノポリシルセスキオキサンにおいて、側鎖であるR及びR'として低級アルキル基、アルケニル基及び必要に応じてさらにアリアル基が結合していることを

ることができ、この場合は特に優れた耐熱性を有するオルガノポリシルセスキオキサンとなり、かつ合成が比較的容易である。

また本発明のオルガノポリシルセスキオキサンにおいて、側鎖に結合する低級アルキル基及びアルケニル基並びに必要に応じて結合させるアリアル基の割合は、全側鎖100に対してそれぞれ50~99、1~50及び0~49が好ましく、特に70~99、1~30及び0~29が好ましい。低級アルキル基が全側鎖100に対して50以上の割合で存在することにより、さらに熱耐性の優れたオルガノポリシルセスキオキサンとなり、またアルケニル基が全側鎖100に対して1以上の割合で存在することにより、特に優れた反応性を有するオルガノポリシルセスキオキサンになる。

なお本発明のオルガノポリシルセスキオキサンの末端は、通常一般式(II)のように水素及び水酸基が結合している。



(R, R'及びnは前記一般式(I)と同様)

次に本発明の製造方法を説明する。

本発明の製造方法における、低級アルキルトリハロゲンシランとしては、例えばメチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、メチルトリプロモシランなどを用いることができ、アルケニルトリハロゲンシランとしては、ビニルトリクロロシラン、プロペニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、ビニルトリプロモシランなどを用いることができ、必要に応じて使用するアリールトリハロゲンシランとしては、フェニルトリクロロシラン、トリルトリクロロシラン、フェニルトリプロモシランなどを用いることができる。

脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；1, 2 - ジクロロエタン, 1, 1, 2 - トリクロロエタン, 1, 3 - ジクロロプロパン, クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；n - プロピルアルコール, n - ブチルアルコール, イソブチルアルコールなどのアルコール；エチルプロピオネート, エチルイソブチレート, イソブチルアセテートなどのエステルなどを用いることができるが、目的とするオルガノポリシルセスキオキサンの合成が容易である点から、ケトン及び／又はエーテルを40モル%以上、特に60モル%以上含有する溶媒が好ましい。

溶媒の使用量は低級アルキルトリハロゲンシラン、アルケニルトリハロゲンシラン及び必要に応じて使用するアリールトリハロゲンシラン（以下これらのシランをシラン類と記す）の合計1容量部に対して4～20容量部程度が好ましい。

加水分解反応は、シラン類を溶解した溶液に

低級アルキルトリハロゲンシラン、アルケニルトリハロゲンシラン及び必要に応じて使用するアリールトリハロゲンシランの使用量は、目的とするオルガノポリシルセスキオキサンの側鎖に結合する低級アルキル基及びアルケニル基並びに必要に応じて結合させるアリール基の割合により適宜決めることができるが、好ましくは低級アルキルトリハロゲンシラン50～99モル%、特に70～99モル%、アルケニルトリハロゲンシラン1～50モル%、特に1～30モル%及びアリールトリハロゲンシラン0～49モル%、特に0～29モル%である。アリールトリハロゲンシランを使用することによって、オルガノポリシルセスキオキサンの合成がさらに容易になる。

また溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；エチレングリコールジメチルエーテル、ジノルマルプロピルエーテル、ジオキサン、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどのエーテル；ヘプタン、オクタンなどの

水を添加することにより行なう。この場合、反応の制御を容易にするために溶液を例えば10～50℃に冷却し、攪拌下に水を徐々に添加する方法が好ましい。また加水分解に使用する水の量は、シラン類の合計1モルに対して3～30モル程度が好ましい。

加水分解終了後、反応混合液を油浴などで加熱して縮合反応を行なう。加熱温度は通常130℃以下であるが、70～110℃で1時間～6時間程度加熱するのが好ましい。

なお縮合反応中は、反応混合液を攪拌してもよく、たんに反応混合液を還流するままにしておいてもよい。

またシラン類を加水分解し、さらに縮合させる際にアミンを共存させると、シラン類の濃度の高いところでもスムーズに反応が進行して高分子量のオルガノポリシルセスキオキサンが得られる。

アミンとしては1級～3級までの種々のアミン、例えばトリエチルアミン、トリノルマルブ

ロビルアミン、トリイソプロビルアミン、ジエチルアミン、エチルアミン、ピリジン、エチレンジアミンなどを挙げることができる。

アミンを使用する場合の使用量は、通常シラン類の合計1モルに対して3モル以下であり、好ましくは0.3～2モル程度である。

アミンを使用する場合、シラン類の溶液に水を滴下していくと次第にアミンの塩酸塩の白い沈殿が生成してくる。なお水も水を滴下していくと、その白い沈殿は溶解する。水の滴下終了後はアミンを加えない場合と同じように反応混合液を加熱し縮合反応を行う。

縮合反応終了後は、アミンを使用した場合も使用しない場合も有機溶媒層を分離し、この有機溶媒層を水で洗浄する。洗浄後の水が中性になるまで洗浄したのち、必要に応じて無水硫酸カルシウム、モレキュラーシーブスなどの乾燥剤で有機溶媒層を乾燥し濃縮乾固する方法、あるいは適当な濃度に濃縮した液を得られたオルガノポリシルセスキオキサンを溶解しない溶剤、

耐熱性は側鎖に結合する低級アルキル基及びアルケニル基並びに必要により結合させるアリール基により異なるが、通常600～650℃程度であり、低級アルキル基、特にメチル基の存在量が多い程高くなる。

また本発明のオルガノポリシルセスキオキサンは、側鎖にアルケニル基が存在するため、感光性架橋剤などと混合することによつて感光性を付与することも可能であり、さらに有機ポリマーをグラフトさせることも可能であるため、非常に広範な用途に利用できる。

具体的用途例としては、集積回路などの絶縁保護膜又は層間絶縁膜；液晶配向補助膜、耐熱性塗料、有機ポリマー表面の改質剤などである。

以下に本発明方法の実施例を示す。各実施例において、分子量は下記に示すゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと記す。）によつて求めた標準ポリスチレン換算数平均分子量である。

特開昭58-59222(4)

例えばアセトニトリルなどに注ぐ方法などによつて目的とするオルガノポリシルセスキオキサンを得る。このようにして得られるオルガノポリシルセスキオキサンのポリスチレン換算数平均分子量は通常3000～200,000程度で、長時間、例えば2～3ヶ月間保存しておいても、不溶化することが無く保存安定性の良いものである。

本発明のオルガノポリシルセスキオキサンの赤外線吸収スペクトルには、 $1120\text{ cm}^{-1}$ 付近と $1040\text{ cm}^{-1}$ 付近に強い吸収が観測されるが、前記一般式(I)で示される溶媒可溶性のオルガノポリシルセスキオキサンは、赤外線吸収スペクトルにおいて $1135\text{ cm}^{-1}$ 付近及び $1040\text{ cm}^{-1}$ 付近にSi-O-Si結合の伸縮運動に基づく強い特異的な2本の吸収を示すことが知られており〔J. Polym. Sci., C-1巻、83頁（1963年）、特開昭50-139900など〕、本発明のオルガノポリシルセスキオキサンも前記一般式(I)の構造を有するものと判断される。

本発明のオルガノポリシルセスキオキサンの

#### (GPC測定条件)

装置；米国ウォーターズ社製高温高速ゲル浸透クロマトグラム（モデル150-C ALC/GPC）

カラム；昭和電工製 SHODEX A-8M、長さ50cm

測定温度；40℃

流速；1 cc/分

上記条件において、テトラヒドロフランを溶媒として使用し、オルガノポリシルセスキオキサン1gを100ccのテトラヒドロフランに溶解して試料とした。また標準ポリスチレンは、米国プレッシャーケミカル社製標準ポリスチレンを使用した。

#### 実施例1.

逆流冷却管、滴下ロート、攪拌棒を備えた反応容器にジオキサン（175 ml、2.05モル）を加え、これにトリエチルアミン（14 ml、0.1モル）を加えたのち $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ （15 ml、0.125モル）

$C_6H_5SiC\theta_3$  (2 ml, 0.013 モル) 及び  $CH_2=CHSiC\theta_3$  (8 ml, 0.063 モル) を加える。

反応容器を氷冷下、撹拌しながら水 (40 ml, 2.22 モル) をゆつくり滴下する。このときの溶液温度は 15~30℃ であつた。しだいに塩酸トリエチルアミンの白色沈澱が生成するが、水をなおも加えることによつてその白色沈澱は溶解する。

水の滴下終了後、油浴を用いて油浴温度 100℃ で反応混合液を撹拌下 2 時間加熱する。反応終了後、有機溶媒層を分離し、洗浄水が中性になるまで水で洗浄し、無水硫酸カルシウムで乾燥する。その後乾燥剤を除去し、濃縮乾固してオルガノポリシルセスキオキサンを得る。得られたオルガノポリシルセスキオキサンの分子量は 19,000 であり、窒素下での熱分解温度は 590℃ であつた。

#### 実施例 2.

トリエチルアミン (14 ml, 0.1 モル)。

キサン 14 g を得る。分子量は 50,000 であり、窒素下での熱分解温度は 610℃ であつた。赤外吸収スペクトルを第 3 図に示す。

#### 実施例 4.

$CH_3SiC\theta_3$  (24 ml, 0.201 モル) 及び  $CH_2=CHSiC\theta_3$  (2.2 ml, 0.017 モル) をメチルイソブチルケトン (183 ml, 1.46 モル) に溶解し、水 (41.7 ml, 2.32 モル) を滴下して実施例 1 と同様な方法で加水分解したのち 100℃ で 4 時間加熱する。次いで、実施例 1 と同様の操作を行いオルガノポリシルセスキオキサン 13 g を得る。分子量は 40,000 であり、窒素下での熱分解温度は 650℃ であつた。赤外吸収スペクトルを第 4 図に示す。

#### 実施例 5.

実施例 1~4 で得たオルガノポリシルセスキオキサンをそれぞれメチルイソブチルケトン、ジオキサン及びトルエンに溶解したとこ

$CH_3SiC\theta_3$  (16 ml, 0.134 モル),  $C_6H_5SiC\theta_3$  (4 ml, 0.025 モル) 及び  $CH_2=CHSiC\theta_3$  (5 ml, 0.040 モル) をメチルイソブチルケトン (175 ml, 1.4 モル) に溶解し、水 (40 ml, 2.22 モル) を滴下して実施例 1 と同様な方法で加水分解したのち、100℃ で 4 時間加熱する。次いで実施例 1 と同様の操作を行いオルガノポリシルセスキオキサン 14 g を得る。分子量は 10,000 であり、窒素下での熱分解温度は 600℃ であつた。赤外吸収スペクトルを第 2 図に示す。

#### 実施例 3.

トリエチルアミン (14 ml, 0.1 モル) をメチルイソブチルケトン (170 ml, 1.36 モル) に溶解し、ついで、 $CH_3SiC\theta_3$  (18 ml, 0.151 モル)  $C_6H_5SiC\theta_3$  (1.3 ml, 0.008 モル) 及び  $CH_2=CHSiC\theta_3$  (5.2 ml, 0.041 モル) を加え、水 (40 ml, 2.22 モル) を滴下して加水分解したのち、100℃ で 4 時間加熱する。次いで実施例 1 と同様の操作によりオルガノポリシルセスキオ

キサン 14 g を得る。分子量は 50,000 であり、窒素下での熱分解温度は 610℃ であつた。赤外吸収スペクトルを第 3 図に示す。

ろいずれも可溶であつた。  
また実施例 1~4 で得たオルガノポリシルセスキオキサンを 4-メチル-ペンタノールの 20 重量% 溶液とし、8℃ で 2 ケ月保存したところ粘度変化は 10% 以下であつた。

#### 実施例 6.

実施例 1~4 で得たオルガノポリシルセスキオキサンの核磁気共鳴スペクトルを測定した結果、 $\delta = 0.05$  (一重線),  $\delta = 6.07$  (一重線) 及び  $\delta = 7.20 \sim 8.00$  (多重線) にそれぞれメチル基、ビニル基及びフェニル基の吸収が観測された。これらの吸収を積分することにより、実施例 1~4 のオルガノポリシルセスキオキサンの側鎖の有機基の割合を求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1.

	メチル基	ビニル基	フェニル基
実施例 1	63	29	8
実施例 2	68	20	12
実施例 3	76	20	4
実施例 4	93	7	—

## 4. 図面の簡単な説明

図面は、実施例 1～4 によつて得たオルガノポリシルセスキオキサン<sup>1</sup>の赤外吸収スペクトルをそれぞれ示す図であり、第 1 図は実施例 1 によるもの、第 2 図は実施例 2 によるもの、第 3 図は実施例 3 によるもの、第 4 図は実施例 4 によるものである。

